

T S10/5/1-

10/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04439052 **Image available**

OPTICAL RECORDING MEDIUM AND ITS RECORDING, REGENERATING, AND ERASING METHODS

PUB. NO.: 06-082952 [JP 6082952 A]

PUBLISHED: March 25, 1994 (19940325)

INVENTOR(s): TANIGUCHI KINJI

MATSUI FUMIO

APPLICANT(s): PIONEER ELECTRON CORP [000501] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 04-231001 [JP 92231001]

FILED: August 31, 1992 (19920831)

INTL CLASS: [5] G03C-001/73; B41M-005/26; C09B-023/00; C09B-027/00; G03C-005/56; G11B-007/24

JAPIO CLASS: 29.1 (PRECISION INSTRUMENTS -- Photography & Cinematography); 14.3 (ORGANIC CHEMISTRY -- Dyes); 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines); 42.5 (ELECTRONICS -- Equipment)

JAPIO KEYWORD: R101 (PHOTOCHROMIC COMPOUNDS); R102 (APPLIED ELECTRONICS -- Video Disk Recorders, VDR)

JOURNAL: Section: P, Section No. 1760, Vol. 18, No. 339, Pg. 86, June 27, 1994 (19940627)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain the optical recording medium guaranteed in maintenance of secure information recording even in repeated regenerations by incorporating a specified compound capable of ring-opening and closing reactions by light stimulations in a photochromic material.

CONSTITUTION: The photochromic material contained in a recording film 3 contains the compound having first and second reaction parts causing photo-ring-opening and-closing reactions by light stimulations represented by formula I in which each of X, Y, and Z is, independently, one of O, S, car selenium atoms or NR; R is alkyl; each of R(sub 1)-R(sub 11) is, independently, H, halogen, alkyl, alkoxy, aryl, aryloxy, or the like, and a benzene or naphthalene may be formed at the parts of R(sub 3) and R(sub 4), and R(sub 7), and R(sub 8); and each of A and B is the part of the photo-ring-opening and -closing reaction. This recording film 3 contains also a binder resin, such as polycarbonate, polystyrene, polyvinyl chloride in addition to the photochromic compound.

?

BEST AVAILABLE COPY

特開平6-82952

(43)公開日 平成 6 年(1994) 3 月25日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3	8910-2H		
B 4 1 M 5/26				
C 0 9 B 23/00	K	8619-4H		
27/00		7306-4H		
		8305-2H	B 4 1 M 5/ 26	Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-231001

(22)出願日 平成 4 年(1992) 8 月31日

(71)出願人 000005016

バイオニア株式会社

東京都目黒区目黒 1 丁目 4 番 1 号

(72)発明者 谷口 均志

埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

(72)発明者 松井 文雄

埼玉県鶴ヶ島市富士見 6 丁目 1 番 1 号 パ

イオニア株式会社総合研究所内

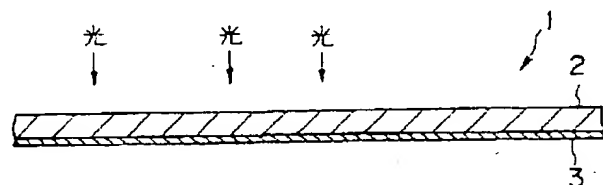
(74)代理人 弁理士 石川 泰男 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 光記録媒体およびその記録・再生・消去方法

(57)【要約】

【目的】 繰り返し再生においても確実な情報記録の保持が保証されるフォトクロミック系の光記録媒体およびその記録・再生・消去方法を提供する。

【構成】 フォトクロミック材料を含有する記録膜を備える光記録媒体であって、前記フォトクロミック材料は、光刺激によって光開環・閉環反応を示す第一の光開環・閉環反応部分および第二の光開環・閉環反応部分を備える後述する所定の化合物を含有するように構成する。



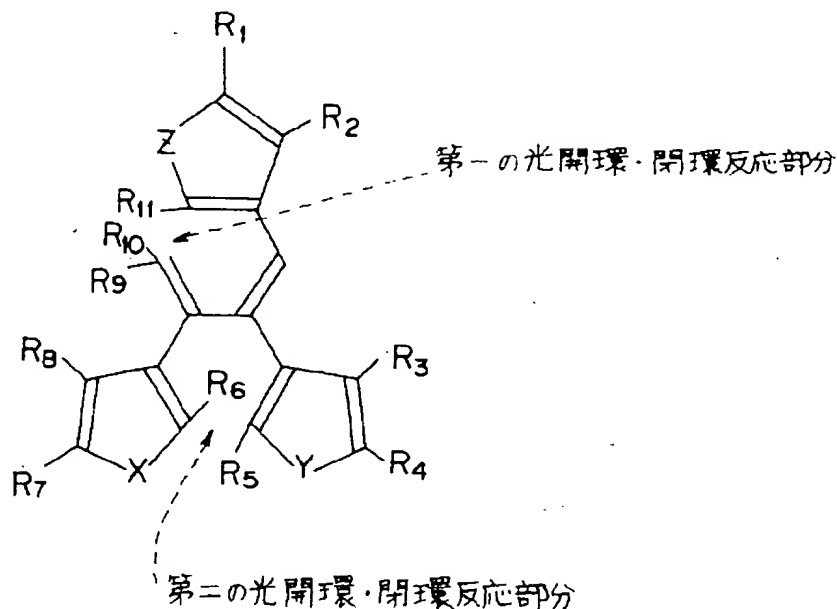
【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトクロミック材料を含有する記録膜を備える光記録媒体であって、前記フォトクロミック材料は、光刺激によって光開環・閉環反応を示す第一の光

開環・閉環反応部分および第二の光開環・閉環反応部分を備える下記一般式〔1〕で示される化合物を含有することを特徴とする光記録媒体。

【化1】

一般式〔1〕



上記式〔1〕において、X、YおよびZは、O、S、Se、NR（Rはアルキル基）のいずれかの原子であり、これらは同種であっても異種であってもよく、 $R_1 \sim R_{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリル基、ビリル基、フリル基、チェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、チアゾリル基であり、これらは同種であっても異種であってもよい。また、 R_3 と R_4 、 R_7 と R_8 の箇所には、ベンゼン環もしくはナフタレン環を形成してもよい。

【請求項2】 前記請求項1に記載の光記録媒体の記録・再生・消去方法であって、

該方法は、

記録前の初期の状態、記録膜に含有される前記化合物の前記第一の光開環・閉環反応部分および前記第二の光開環・閉環反応部分がすべて開環の全開環状態化合物になっており、

記録に際しては、前記全開環状態化合物の第一の光開環・閉環反応部分のみを閉環させる部分閉環状態化合物と第一および第二の光開環・閉環反応部分をすべて閉環させる全閉環状態化合物とを一定の割合でそれぞれ形成させる第一の波長の光と、前記部分閉環状態化合物のすべてを一定の割合で開環および閉環させて全開環状態化合物および全閉環状態化合物をそれぞれ形成させる第二の

波長の光との混合光を記録膜に照射し、記録膜中の化合物を全開環および全閉環の2つの状態の化合物のみとし、

再生に際しては、前記第二の波長の光を用い、消去に際しては、存在する全閉環状態化合物をすべて全開環状態化合物に変化させる第三の波長の光を照射することを特徴とする光記録媒体の記録・再生・消去方法。

【請求項3】 前記第一、第二および第三の波長の関係は、第一の波長<第二の波長<第三の波長であることを特徴とする請求項2に記載の光記録媒体の記録・再生・消去方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、光記録媒体、特に、フォトクロミック材料を記録膜として用いた光記録媒体およびその記録・再生・消去方法に関する。

【0002】

【従来の技術】フォトクロミック材料の用途としては、光量調整用フィルタ、ディスプレイ、光量計、写真印刷工程の記録媒体、塗料などの分野がある。

【0003】さらに最近では当該フォトクロミック材料が情報の高密度な可逆メモリ媒体としての可能性を有するという理由から、レーザー光を用いる光記録媒体の分野でも注目されている。

【0004】このようなフォトリソミック材料の記録材料を記録膜に用いた光記録媒体の記録、再生および消去は通常、以下のような操作によって行われる。すなわち、例えば、420nmの波長の記録光を記録膜に照射すると光照射部分は着色反応をおこし、着色された記録スポットが形成される。この記録スポットに550nmの波長の消去光を照射すると着色された記録スポットは、消色して記録ピットは消える。

【0005】しかしながら、情報を再生（読み出し）するに際して、420nmの波長の光で読むと、着色したピットの部分はそのまま消えないで残るが、それ以外のピットでなかった場所にも着色がおこり、結果として、全体が着色され記録部分が分からなくなってしまう（結果として記録情報がなくなる）。一方、550nmの波長の光で読むと、今度は逆に、記録ピットが消色して、情報が消えてしまうという現象が生じる。このように、フォトリソミック材料を用いた光記録媒体の最大のネックは、繰り返しの情報再生（読み出し）ができないことにある。

【0006】このような問題を解決するために、近時、420nmの波長の光（以下、単に420nm光という）と、550nmの波長の光（以下、単に550nm光という）との混同光を用いて、記録を再生する方法が提案されている。この原理について簡単に説明すると、①記録部の再生にあたっては、記録部に420nm光と550nm光の混合光を照射をすると、550nm光を吸収して消色しようとする時、記録材料から熱が発生し、この熱が420nm光による着色反応を促進して着色状態を保持する。②未記録部に420nm光と550nm光の混合光を照射すると、550nm光を吸収しないために、熱は発生せず、420nm光を吸収して着色してもその反応はわずかで、550nm光によって消されてしまい、未記録部は維持される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来のこの方法を用いたとしても、未記録部の再生の際、記録部ほどまでいかないまでもわずかな着色反応が生じる。そして、このわずかな着色がトリガーとなり、再生を繰り返していくと、未記録部が550nm光の吸収により温度上昇が大きくなって、結局は記録部と未記録部との区別がつかないくらいに着色してしまうという問題がやはり生じる。

【0008】本発明はこのような実情に鑑み創案されたものであり、その目的は、上記の問題点を解決し、繰り返し再生においても確実な情報記録の保持が保証され、なおかつ記録、消去が確実に行える光記録媒体およびその記録・再生・消去方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため本発明は、フォトリソミック材料を含有する記録膜を備える光記録媒体であって、前記フォトリソミック材料は、光刺激によって光開環・閉環反応を示す第一の光開環・閉環反応部分および第二の光開環・閉環反応部分を備える後述する所定の化合物を含有するように構成した。

【0010】また、上記の光記録媒体の媒体の記録・再生・消去方法であって、該方法は、記録前の初期の状態で、記録膜に含有される前記化合物の前記第一の光開環・閉環反応部分および前記第二の光開環・閉環反応部分がすべて開環の全開環状態化合物になっており、記録に際しては、前記全開環状態化合物の第一の光開環・閉環反応部分のみを開環させる部分開環状態化合物と第一および第二の光開環・閉環反応部分をすべて開環させる全開環状態化合物とを一定の割合でそれぞれ形成させる第一の波長の光と、前記部分開環状態化合物のすべてを一定の割合で開環および閉環させて全開環状態化合物および全閉環状態化合物をそれぞれ形成させる第二の波長の光との混合光を記録膜に照射し、記録膜中の化合物を全開環および全閉環の2つの状態の化合物のみとし、再生に際しては、前記第二の波長の光を用い、消去に際しては、存在する全閉環状態化合物をすべて全開環状態化合物に変化させる第三の波長の光を照射するように構成した。

【0011】

【実施例】以下、本発明の光記録媒体を、図1に基づいて説明する。図1は光記録媒体の部分断面を拡大した図である。

【0012】この図において光記録媒体1は、基板2の上に記録膜3を有し、通常、透明な基板2側から記録光が照射され、記録膜への記録が行われる。なお、基板2と記録膜3との間や、記録膜3の上に公知の種々の層などを設ける構成も採択され得る。

【0013】前記記録膜3は、フォトリソミック材料として、第一の波長の光刺激によって光開環・閉環反応を示す第一の光開環・閉環反応部分と、第二の波長の光刺激によって光開環・閉環反応を示す第二の光開環・閉環反応部分とを備える化合物を含有する。

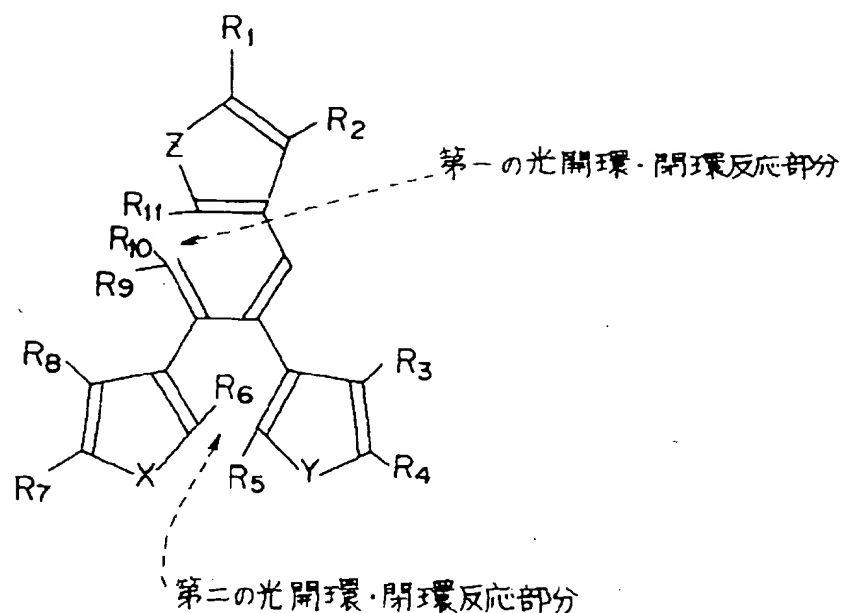
【0014】このようなフォトリソミック化合物は、その一つの状態が例えば全開環（第一および第二の光開環・閉環反応部分）がともに開環の全開環状態化合物[α]として下記一般式[1]で示される。

【0015】

【化2】

一般式 [I]

全開環状態化合物 [α]



上記式 [I] において、X、YおよびZは、O、S、Se、NR (Rはアルキル基) のいずれかの原子であり、これらは同種であっても異種であってもよく、 $R_1 \sim R_{11}$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アリル基、ピリル基、フリル基、チェニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、チアゾリル基であり、これらは同種であっても異種であってもよい。また、 R_3 と R_4 、 R_7 と R_8 の箇所には、ベンゼン環もしくはナフタ

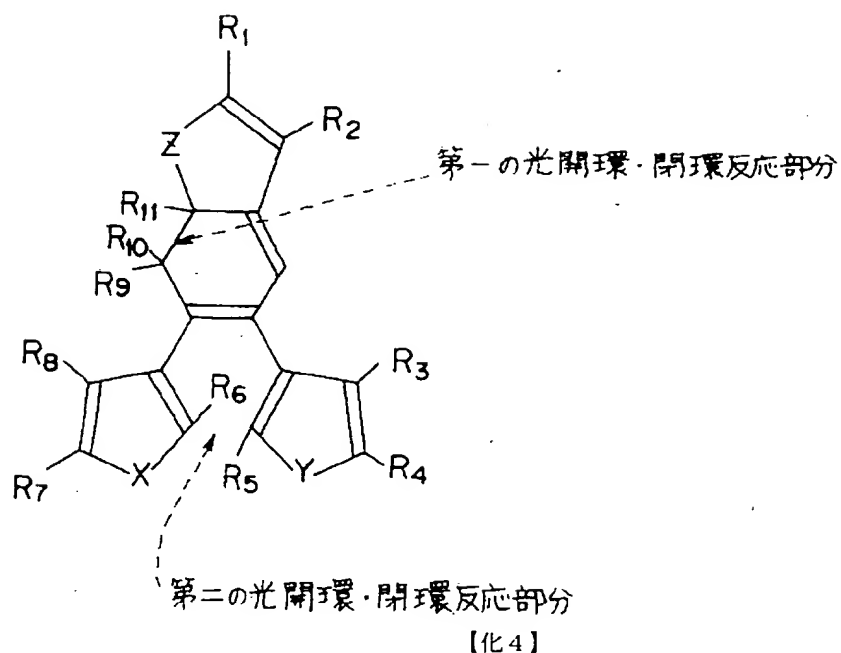
レン環を形成してもよい。

【0016】このようなフォトクロミック化合物は他の状態として、下記 [β] および [γ] で示されるように、第一の光開環・閉環反応部分が閉環で、第二の光開環・閉環反応部分が開環の部分閉環状態化合物 [β]、第一および第二の光開環・閉環反応部分がともに閉環の状態の全閉環状態化合物 [γ] をとり得る。

【0017】

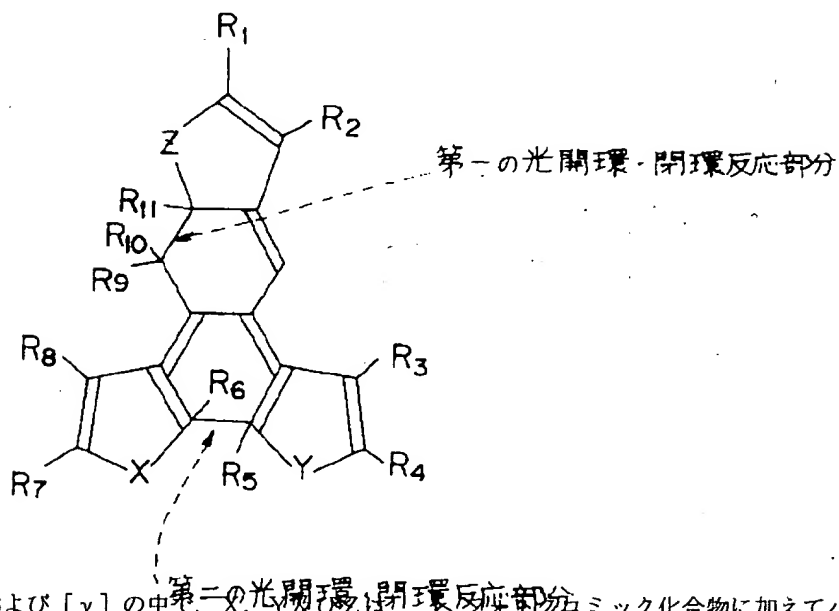
【化3】

部分閉環状態化合物 [β]



【0018】

全閉環状態化合物 [γ]



なお、状態 [β] および [γ] の中で、X、Y及びZは前記状態 [α] のそれらと同義であり、R₁ ~ R₁₁ は前記 [α] の R₁ ~ R₁₁ と同義である。このような [α]、[β] および [γ] 状態の変化は、後述するように照射する光の波長を変えることによって行われる。

【0019】さらに、記録膜3の中には、通常、上記の

モノマー混合物に加えてバインダが含有される。バインダとしては、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、アモルファスポリオレフィン、ポリサルフォン、ポリアリルサルフォン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエーテルサルフォン等の樹脂が用いられる。

【0020】なお、前記フォトクロミック化合物は、バインダ100重量部に対して1～100重量部、より好ましくは、5～20重量部とされる。この値が、1重量部未満となると、再生波長において記録部と未記録部との区別がつかなくなるという不都合が生じ、この値が、100重量部を越えると、バインダに溶解しづらくなるという不都合が生じる。

【0021】このような記録膜3を有する記録媒体の記録・再生・消去方法は以下のように行われる。なお、記

録・再生・消去の状態に応じて、フォトクロミック化合物は、上記3つの状態 $[\alpha]$ 、 $[\beta]$ および $[\gamma]$ のうち、少なくとも一つの状態を保有し、場合によっては二つの状態を保有する。この記録・再生・消去方法の説明をよりわかりやすくするために便宜上、下記表1を参照しつつ説明する。

【0022】

【表1】

表 1

材料 \ 波長	照射なし	第一の波長	第二の波長	第三の波長
$[\alpha]$ 全開環状態化合物	100	0	25	100
$[\beta]$ 部分閉環状態化合物	0	50	0	0
$[\gamma]$ 全閉環状態化合物	0	50	75	0

まず、記録前の初期の状態では、記録膜に含有される前記フォトクロミック化合物の前記第一の光開環・閉環反応部分および前記第二の光開環・閉環反応部分はすべて開環の状態（すなわち全開環状態化合物 $[\alpha]$ ）になっている。

【0023】情報の記録に際しては、例えば400nm未満程度の第一の波長の光と、例えば、400～450nmの第二の波長の光との混合光を記録膜に照射させる。第一の波長の光によって、存在する開環の状態の化合物 $[\alpha]$ は、その第一の光開環・閉環反応部分のみが閉環の状態である部分閉環状態化合物 $[\beta]$ と、第一および第二の光開環・閉環反応部分がともに閉環の状態の全閉環状態化合物 $[\gamma]$ に変えられる。また、第二の波長の光の照射によって、前記部分閉環状態化合物のすべては、一定の割合で開環および閉環され、全開環状態化合物および全閉環状態化合物がそれぞれ形成される。この結果、第一の波長の光と、第二の波長の光との混合光を記録膜に照射させると、記録膜中の化合物は全開環および全閉環の2つの状態の化合物のみになる。この現象を表1に基づいてより具体的に説明すると、第一の波長の光によって、存在するすべての全開環状態化合物

$[\alpha]$ は、部分閉環状態化合物 $[\beta]$ および全閉環状態化合物 $[\gamma]$ に変化させられる。表1の例では、第一の波長の光の照射によって100%の全開環状態化合物 $[\alpha]$ が、例えば50%の部分閉環状態化合物 $[\beta]$ と、50%の全閉環状態化合物 $[\gamma]$ とに変わっている。さらに第二の波長の光の照射によって、存在する部分閉環状態化合物 $[\beta]$ は、すべて全閉環状態化合物 $[\gamma]$ および全開環状態化合物 $[\alpha]$ に変化させられる。これによって、前記第一の波長の光によって変えら

れた50%の部分閉環状態化合物 $[\beta]$ は例えば25%の全閉環状態化合物 $[\gamma]$ と、例えば25%の全開環状態化合物 $[\alpha]$ に変化させられる。すなわち、第一の波長の光と第二の波長の光との混合光を記録膜に照射させると、結果として、例えば25%の全開環状態化合物 $[\alpha]$ と例えば75%の全閉環状態化合物 $[\gamma]$ とが形成される。

【0024】情報の再生に際しては前記第二の波長の光が用いられる。前記第二の波長の光は、前述したように存在するすべての部分閉環状態化合物 $[\beta]$ を、一定の割合で全閉環状態化合物 $[\gamma]$ および全開環状態化合物 $[\alpha]$ に変化させる役目を果たす。ところが、記録部および未記録部には、部分閉環状態化合物 $[\beta]$ が存在しないので、当該第二の波長の光を用いて再生したとしても、記録部および未記録部には全く影響を及ぼさず、繰り返し再生しても確実な情報記録の保持が保証される。

【0025】一方、情報の消去に際しては、存在する全閉環状態化合物 $[\gamma]$ をすべて全開環状態化合物 $[\alpha]$ に変化させる第三の波長、例えば、450nm以上の波長が用いられる。これにより、記録の状態で75%存在していた全閉環状態化合物 $[\gamma]$ は、すべて全開環状態化合物 $[\alpha]$ に変化させられ、全開環状態化合物 $[\alpha]$ は100%となり、情報書き込み前の状態（初期化）に戻る。

【0026】なお、表1に示される変化のパセンテージ（%）は、説明をわかりやすくするために簡潔な数字としたのであって、実際にはもう少し複雑な数値をとる。しかし数値は違っても、変化の定性的なものは変わらない。また、使用する上記第一、第二および第三の波長の具体的数値も、用いる本発明のフォトクロミック化合物

の具体的構造によって異なってくることはいうまでもない。しかし、前記第一、第二および第三の波長の関係は、第一の波長<第二の波長<第三の波長としなければならないことは、研究結果として本発明で判明している。なお、本発明では、上記記録の状態も見方を変えれば消去の状態であり、この逆に上記の消去の状態も見方を変えれば記録である。この認識のもとに、前記特許請求の範囲の「記録」および「消去」をそれぞれ「消去」および「記録」と読み変えても良いことは勿論である。

【0027】以下、本発明の具体的実験例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実験例】

本発明サンプルの作製

上記状態 $[\alpha]$ 、 $[\beta]$ および $[\gamma]$ を示す化合物において、XをS、YをS、ZをO、 R_3 と R_4 および R_7 と R_8 の箇所にそれぞれベンゼン環を巻かせ、残りの R_1 、 R_2 、 R_5 、 R_6 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} をメチル基で特定したフォトクロミック化合物を10重量部と、ポリカーボネートを100重量部とを混合し、この混合物をガラス基板の上に、厚さ10 μm となるように形成した。

【0028】このような本発明サンプルを用い、第一、

第二および第三の波長をそれぞれ、370nm、440nm、520nmの光とし、上記本発明の方法にそって、記録・再生・消去を試みたところ、繰り返し再生においても確実な情報記録の保持が保証されるという効果が奏された。

【0029】

【発明の作用および効果】上記の結果より本発明の効果は明らかである。すなわち、本発明は、フォトクロミック材料を含有する記録膜を備える光記録媒体であって、前記フォトクロミック材料は、光刺激によって光開環・閉環反応を示す第一の光開環・閉環反応部分および第二の光開環・閉環反応部分を備える後述する所定の化合物を含有するように構成したので、繰り返し再生においても確実な情報記録の保持が保証されるという効果が奏される。

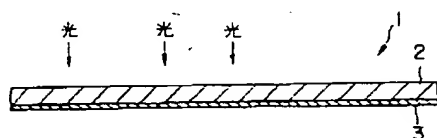
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の一部を示す断面図である。

【符号の説明】

- 2…基板
- 3…記録膜

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G03C 5/56

G11B 7/24

識別記号

511

516

庁内整理番号

8910-2H

7215-5D

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.